

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-59029

(P2001-59029A)

(43) 公開日 平成13年3月6日(2001.3.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 J 5/18	CFD	C 0 8 J 5/18	CFD 4 F 0 7 1
B 2 9 C 55/12		B 2 9 C 55/12	4 F 2 1 0
C 0 8 K 7/18		C 0 8 K 7/18	4 J 0 0 2
C 0 8 L 67/04		C 0 8 L 67/04	
// B 2 9 K 67:00			

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-235075

(22) 出願日 平成11年8月23日(1999.8.23)

(71) 出願人 000006172

三菱樹脂株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 寺田 滋憲

滋賀県長浜市三ッ矢町5番8号 三菱樹脂  
株式会社長浜工場内

(72) 発明者 高木 潤

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 三  
菱樹脂株式会社内

(74) 代理人 100074206

弁理士 鎌田 文二 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2軸配向脂肪族ポリエステル系フィルム及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリ乳酸からなるフィルムの滑りを良くし、フィルムの蛇行や、しわ発生を抑制し、フィルムの腰、強度、低熱収縮性、また必要に応じて透明性を保持しつつ滑りの良好な脂肪族ポリエステル系フィルムを提供することである。

【解決手段】 ポリ乳酸系重合体を主成分とする脂肪族ポリエステルからなり、無機系粒子が配合され、フィルム表面の平均粗さR<sub>a</sub>を0.01<R<sub>a</sub>≤0.08とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ乳酸系重合体を主成分とする脂肪族ポリエステルからなり、無機系粒子が配合され、フィルム表面の平均粗さ $R_a$ が $0.01 < R_a \leq 0.08$ である2軸配向脂肪族ポリエステル系フィルム。

【請求項2】 上記脂肪族ポリエステル100重量部に対し、平均粒子径が $0.1 \mu m \sim 5 \mu m$ の無機系粒子を0.01～120重量部配合した請求項1記載の2軸配向脂肪族ポリエステル系フィルム。

【請求項3】 十点平均粗さ $R_z$ が2.0以下である請求項1又は2に記載の2軸配向脂肪族ポリエステル系フィルム。

【請求項4】 静摩擦係数が0.8以下である請求項1乃至3のいずれかに記載の2軸配向脂肪族ポリエステル系フィルム。

【請求項5】 面配向度 $\Delta P$ が小さくとも $3.0 \times 10^{-3}$ である請求項1乃至4のいずれかに記載の2軸配向脂肪族ポリエステル系フィルム。

【請求項6】 縦方向又は横方向の少なくとも一方の80℃での収縮率が10%以下である請求項1乃至5のいずれかに記載の2軸配向脂肪族ポリエステル系フィルム。

【請求項7】 ポリ乳酸系重合体を構成するL-乳酸とD-乳酸の割合が100:0～94:6の範囲内、又は6:94～0:100の範囲内である請求項1乃至6のいずれかに記載の2軸配向脂肪族ポリエステル系フィルム。

【請求項8】 L-乳酸とD-乳酸の割合が100:0～94:6の範囲内もしくは6:94～0:100の範囲内であるポリ乳酸系重合体100重量部に対し、平均粒子径が $0.1 \mu m \sim 5 \mu m$ の無機系粒子を0.01～120重量部配合し、2軸方向に延伸することにより、表面の平均粗さ $R_a$ が $0.01 < R_a \leq 0.08$ である2軸配向脂肪族ポリエステル系フィルムを製造する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、2軸配向脂肪族ポリエステル系フィルム及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来のプラスチック製品の多く、特にプラスチック包装材は、使用後すぐに棄却されることが多く、その処理の問題が指摘されている。一般包装用プラスチックとして代表的なものとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、PET等が挙げられるが、これら材料は燃焼時の発熱量が多く、燃焼処理中に燃焼炉を傷める恐れがある。さらに、現在でも使用量の多いポリ塩化ビニルは、自己消化性のため燃焼することができない。また、このような焼却できない材料も含めプラスチック製品は埋め立て処理されることが多いが、その化学的、生

物的安定性のためほとんど分解せず残留し、埋立地の寿命を短くする等の問題を起こしている。これに対し、燃焼熱量が低く、土壌中で分解し、かつ安全であるものが望まれ、多くの研究がされている。

【0003】その一例として、ポリ乳酸があげられる。ポリ乳酸は、燃焼熱量はポリエチレンの半分以下であり、土中・水中で自然に加水分解が進行し、次いで微生物により無害な分解物となる。現在、ポリ乳酸を用いて成形物、具体的にはフィルム・シートやボトルなどの容器等を得る研究がなされている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、ポリ乳酸からなるフィルムを製造する場合、フィルムの滑りが悪いと、フィルムの生産中、あるいは印刷やラミネート等の二次加工において、ワインダー等で連続して巻き取る際に、フィルムの蛇行や、しわが入るなどの問題を生じる。

【0005】そこで、この発明の課題は、ポリ乳酸からなるフィルムの滑りを良くし、フィルムの蛇行や、しわ発生を抑制し、フィルムの腰、強度、低熱収縮性、また必要に応じて透明性を保持しつつ滑りの良好な脂肪族ポリエステル系フィルムを提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】この発明は、ポリ乳酸系重合体を主成分とする脂肪族ポリエステルからなり、無機系粒子が配合され、フィルム表面の平均粗さ $R_a$ が $0.01 < R_a \leq 0.08$ とすることにより、上記の課題を解決したのである。

【0007】得られる脂肪族ポリエステル系フィルムの粗さを所定の範囲内としたので、適度の滑り性を有するフィルムが得られる。このため、フィルムの蛇行や、しわ発生を抑制することができる。

## 【0008】

【発明の実施の形態】この発明にかかる2軸配向脂肪族ポリエステル系フィルムは、ポリ乳酸系重合体を主成分とする脂肪族ポリエステルからなり、無機系粒子が配合され、所定の平均粗さ $R_a$ のフィルム表面を有する。

【0009】上記ポリ乳酸系重合体とは、L-、D-又はDL-乳酸単位を主成分とする重合体をいい、ポリ乳酸のみの重合体、又は、L-、D-又はDL-乳酸とヒドロキシカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸（脂環族も含む。以下同じ。）及び／又は脂肪族ジオールとの共重合体でありポリ乳酸成分を50%以上含むものがあげられる。

【0010】ポリ乳酸系重合体中のL-乳酸とD-乳酸の割合は、好ましい表面粗さを得るためには、100:0～94:6もしくは6:94～0:100が好ましい。94:6より小さく、6:94より大きい場合は、延伸後の熱処理において十分に結晶化させることができず、フィルムの熱収縮率を抑制することができない。ま

た、配向の緩和が起り、配向の効果による物性向上が見られなくなる。さらに、後述するように延伸時に配合した無機粒子が突起して、表面が粗され、フィルムの滑りが向上するが、結晶性の低いあるいは結晶化しないポリ乳酸系重合体では熱処理工程でフィルムの配向緩和とともに突起した無機粒子が再び、フィルム内部に埋没してしまい、滑りの良好なフィルムを得ることができない。本発明においては、熱処理工程を経る配向フィルムの製造における無機粒子の配合と共に結晶性の高い上記範囲のポリ乳酸系重合体を使用することは極めて重要である。

【0011】重合法としては、縮重合法、開環重合法等公知の方法を採用することができる。例えば、縮重合法では、L-乳酸、D-乳酸、あるいは、これらと上記他のモノマーの混合物を直接脱水縮重合することにより、任意の組成を持ったポリ乳酸系重合体を得ることができる。

【0012】また、開環重合法（ラクチド法）では、乳酸の環状2量体であるラクチドを、必要に応じて重合調節剤等を用いながら、選ばれた触媒を使用して、必要に応じて上記他のモノマーを混合して重合させることにより、ポリ乳酸系重合体を得ることができる。

【0013】本発明において使用されるポリ乳酸系重合体の重量平均分子量の好ましい範囲としては6万〜70万であり、より好ましくは8万〜40万、特に好ましくは10万〜30万である。分子量が6万より小さいと機械物性や耐熱性等の実用物性がほとんど発現されず、70万より大きいと熔融粘度が高すぎ成形加工性に劣る場合がある。

【0014】ポリ乳酸に共重合される他のヒドロキシカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸及び／又は脂肪族ジオール等の他のモノマーとしては、次のものがあげられる。すなわち、乳酸として所定の光学異性体を有する乳酸を持つ場合は、他の光学異性体を有する乳酸（例えば、L-乳酸に対してD-乳酸、D-乳酸に対してL-乳酸）があげられる。また、ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ-n-酪酸、2-ヒドロキシ-3,3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸、2-メチル乳酸、2-ヒドロキシカプロン酸等の2官能脂肪族ヒドロキシカルボン酸やカプロラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン等のラクトン類があげられる。

【0015】上記脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸、又はこれらの無水物や誘導体があげられる。また、脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール等の脂肪

族ジオール、又はこれらの誘導体があげられる。いずれも、炭素数2〜10のアルキレン基又はシクロアルキレン基を持つ、2官能性化合物を主成分とするものが好ましい。もちろん、これらカルボン酸成分あるいはアルコール成分のいずれにおいても、2種類以上用いても構わない。

【0016】さらに、上記脂肪族ポリエステルには少量共重合として、(a) 3官能基以上のカルボン酸、アルコール又はヒドロキシカルボン酸単位、(b) 非脂肪族ジカルボン酸単位及び／又は非脂肪族ジオール単位、を含んでもよく、また少量の鎖延長剤残基を含んでもよい。

【0017】上記(a)の単位は、熔融粘度の向上のためポリマー中に分岐を設ける目的で用いられ、具体的には、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸あるいはペンタエリスリットやトリメチロールプロパン等の多官能性成分があげられる。これらの成分は多量に用いると、得られるポリマーが架橋構造を持ち、熱可塑性でなくなったり、熱可塑性であっても部分的に高度に架橋構造を持ったミクロゲルが生じ、フィルムにしたときフィッシュアイとなる恐れがある。従って、これら多官能性成分が、ポリマー中に含まれる割合は、ごくわずかで、ポリマーの化学的性質、物理的性質を大きく左右しない程度に制限される。

【0018】また、上記(b)においては、非脂肪族ジカルボン酸の具体例としては、テレフタル酸等があげられ、また、非脂肪族ジオールとしては、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物等があげられる。

【0019】上記脂肪族ポリエステルは、ポリ乳酸系重合体を主成分として含有するが、これ以外の樹脂成分（以下、「他樹脂成分」と称する。）を含んでもよい。この他樹脂成分の例としては、ポリ乳酸系重合体以外の脂肪族ポリエステルがあげられる。ポリ乳酸系重合体以外の脂肪族ポリエステルとは、乳酸以外のヒドロキシカルボン酸の重合体、脂肪族ジカルボン酸及び／又は脂肪族ジオールからなるポリエステル等があげられる。ここで使用されるヒドロキシカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸及び脂肪族ジオールは、それぞれ上記と同様である。

【0020】さらに、上記脂肪族ポリエステルには上記の同様の少量共重合単位を含んでもよく、また少量の鎖延長剤残基を含んでもよい。

【0021】上記の脂肪族カルボン酸と脂肪族ジオールからなるポリエステルの調整するには、直接法、間接法等公知の方法を採用することができる。例えば、直接法は、脂肪族カルボン酸と脂肪族ジオールとを、これらの成分中に含まれる、あるいは重合中に発生する水分を除去しながら、直接重合して高分子量物を得る方法である。間接法は、オリゴマー程度に重合した後、上記ポリ乳酸系重合体の場合と同様、少量の鎖延長剤を使用して高分子量化する間接的な製造方法である。

【0022】上記の他樹脂成分の重量平均分子量は、5万～25万が好ましい。重量平均分子量が5万より小さいとポリマーとしての性質が劣り、特にヒートシール性の向上につながらないばかりか、経時的にフィルム表面にブリードするなどの不具合を生じさせる。また、25万より大きいと熔融粘度が高くなりすぎて、ポリ乳酸との混合性の低下や、ポリ乳酸と同様にフィルムにするときの押出成形性の低下を招く。

【0023】なお、耐衝撃性の改良効果、耐寒性の点から、他樹脂成分は、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)が0℃以下であることが好ましい。

【0024】特に好適な他樹脂成分としては、例えばポリエチレンスベレート、ポリエチレンセバケート、ポリエチレンデカンジカルボキシレート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンアジペート、ポリブチレンセバケート、ポリブチレンサクシネートアジペートやこれらの共重合体が挙げられる。

【0025】本発明においては、上記他樹脂成分とともに、又は他樹脂成分に代えて、ポリ乳酸系重合体と他樹脂成分とのブロック共重合体(その一部エステル交換生成物、少量の鎖延長剤残基を含んだ生成物も含む。)を使用することもできる。このブロック共重合体は、任意の方法で調整することができる。例えば、ポリ乳酸系重合体又は他樹脂成分のいずれか一方を別途重合体として準備しておき、この重合体の存在下に他方の構成モノマーを重合させる。通常は、予め準備した他樹脂成分の存在下でラクチドの重合を行うことにより、ポリ乳酸と他樹脂成分のブロック共重合体を得る。基本的には、他樹脂成分を共存させる点が相違するだけで、ラクチド法でポリ乳酸系重合体を調整する場合と同様に重合を行うことができる。この時、ラクチドの重合が進行すると同時に、ポリ乳酸と他樹脂成分の間で適度なエステル交換反応が起こり、比較的ランダム性が高い共重合体を得られる。出発物質として、ウレタン結合を有する脂肪族ポリエステルウレタンを用いた場合には、エステル-アミド交換も生成する。

【0026】上記無機系粒子とは、無機物質の粒子をいう。この無機粒子を構成する無機物質としては、シリカ等の二酸化ケイ素、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、二酸化チタン、カオリン、アルミナ等が挙げられ、好ましくは、シリカ等の二酸化ケイ素、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、二酸化チタン、カオリンが挙げられ、特に好ましくは、シリカ等の二酸化ケイ素である。上記無機粒子は上記のうち1種のみを使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

【0027】上記脂肪族ポリエステル100重量部に対し、無機系粒子の配合部数は、0.01～120重量部が好ましく、0.01～5重量部がより好ましい。0.01重量部より少ないと滑性を与える効果が出ない。ま

た、120重量部より多いと通常はフィルムの延伸ができず、延伸できても、穴があくなどの欠陥を生じる。

【0028】無機粒子の平均粒子径は0.1～5μmが好ましい。この無機粒子は、沈降天秤式測定法、コールターカウンター測定法、光散乱法等を用いて測定することができる。

【0029】上記平均粒子径は、大きいほどフィルムの表面は粗され滑り性は向上し、摩擦係数が小さくなる。また、配合部数が多いほど同様の効果がある。しかし、平均粒子径が大きすぎると表面の平滑性は低下するので、フィルムに印刷するときの印刷抜けが発生したり、硬度の高い無機粒子ではフィルム面同士でこすれあつたとき傷等が発生する。また、配合部数が樹脂成分に比べて非常に多い時は、フィルムの延伸ができない場合が生ずる。延伸できても、穴があくなどの欠陥を生じる場合がある。一方、平均粒子径が小さすぎると滑性を与える効果が低すぎる。

【0030】また、透明性が必要なフィルムにおいては極力配合部数を減らしておく必要がある。また、配合部数を少なくしても、粒子径が大きいと透明なフィルムが得難い。透明性の定義としてはヘーズを用いることができる。これは、JIS K7105で測定することができる。このヘーズは、10%以下のものが好ましい。ヘーズが10%を越えると十分な透明性が得られない場合がある。

【0031】また、透明性を得たいときは、配合する無機系粒子の種類や粒子径、フィルムの厚みにもよるが、多くとも0.5部程度にすることが重要である。フィルムのヘーズが10%を超えると、クリア感に欠ける。

【0032】また、これらの処方によりフィルムの表面を粗くし、滑性を付与、具体的にはフィルムの摩擦係数を低下させることができる。

【0033】フィルムの機械強度等の諸物性を著しく低下することないようにするという観点から、無機粒子は、平均粒子径0.1～4μm、配合部数は0.01～3重量部にするのが好ましく、また、特に透明性の高いフィルム(具体的にはヘーズが10%以下)であり、かつ滑性の優れたフィルムを得るという観点から、平均粒子径は0.5～3μm、配合部数は0.02～1重量部の範囲にするのがより好ましい。

【0034】この発明にかかる2軸配向ポリ乳酸フィルムは、下記の方法で製造することができる。上記のポリ乳酸系重合体や脂肪族ポリエステル等を含む脂肪族ポリエステルや無機粒子等を、同一の押出機にそれぞれの原料を投入して混合する。そして、そのまま口金より押出すと、直接フィルムを作製することができる。また、ストランド形状に押し出してペレットを作製し、再度押出機にてフィルムを製造することができる。いずれも、分解による分子量の低下を考慮しなければならないが、均一に混合させるには後者を選択する方がよい。脂肪族ポ

リエステルを十分に乾燥し、水分を除去した後、押出機で熔融する。ポリ乳酸系重合体は、L-乳酸構造とD-乳酸構造の組成比によって融点に変化することや、脂肪族ポリエステルの融点と混合の割合を考慮して、適宜熔融押出温度を選択する。実際には100～250℃の温度範囲が通常選ばれる。

【0035】これらの混合物には、諸物性を調整する目的で、熱安定剤、光安定剤、光吸収剤、可塑剤、無機充填材、着色剤、顔料等を添加することもできる。

【0036】このようにして得られたフィルムは、延伸倍率が低いとフィルム表面上に粒子が突起しない。このため、粒子を突起させて、フィルムの表面の粗さを向上させるためには、十分フィルムを配向させておくことが必要である。具体的には、2軸延伸することにより、配向されたフィルム（以下、「2軸配向ポリ乳酸系フィルム」と称する。）を得るのがよい。このときの配向の指標は、面配向 $\Delta P$ で $3.0 \times 10^{-3}$ 以上がよい。これを達成するには少なくとも1軸方向に1.5倍以上延伸させることが必要である。

【0037】この2軸延伸配向ポリ乳酸系フィルムは、2軸方向に延伸し、次いで、固定しながら熱処理を行う。これにより、熱固定された2軸延伸配向ポリ乳酸系フィルムが得られる。このフィルムの縦方向又は横方向の少なくとも一方の80℃での収縮率が10%以下であることが好ましい。この収縮率が10%を越えると、相対的に熱収縮しやすく、問題を生じやすい。例えば、これらフィルムの用途として、フィルム表面上に接着剤を塗布して紙や金属薄膜、他のプラスチックフィルム等と貼り合わせることがあるが、熱収縮率が高いと工程内にかかる温熱により上記フィルムが収縮してしまい、しわ等の外観を損なったり、ラミネート体がカールする等の問題が起こりやすくなる。

【0038】得られた2軸配向ポリ乳酸系フィルムの表面粗さ $R_a$ （中心線平均粗さ）は、 $0.01 < R_a \leq 0.08$ であることが好ましく、さらにこの範囲においては $R_z$ （十点平均粗さ）が2.0以下であることがより好ましい。 $R_a$ が大きいほどフィルムの表面が粗く、滑り性が高くなる。しかし、 $R_a$ が大きすぎるとフィルムの平滑性が劣ることとなる。平滑性の指標としては、 $R_z$ を用いることができる。 $R_a$ に比してこの数値が大きいほど、フィルムの凹凸（粗さ）がまばらであり、均一性がなく、 $R_a$ の数値に近づくほど凹凸の大きさも均一であることを示す。 $R_a$ や $R_z$ の測定は、JIS B 0601に従って測定することができる。

【0039】2軸配向ポリ乳酸系フィルムの摩擦係数は、静摩擦係数で0.8以下がよく、0.5以下が好ましく、0.3以下がより好ましい。摩擦係数には、静摩擦係数と動摩擦係数がある。一般的には、静摩擦係数が小さいと動摩擦も小さくなる。また、静摩擦係数の方が動摩擦係数よりも大きな数値を示す。フィルムは連続的

に生産され、通常はロール状にされる。このとき、フィルム同士が接触するので、フィルムの摩擦係数が大きいと滑らず、一様にきれいに巻き取ることはできない。また、フィルムの加工、例えば印刷やラミネート、製袋においても同様に問題となり、場合によっては静電気を発生させ、生産性を著しく低下させることもある。このため、静摩擦係数で評価すると、上記の要件を満たすのがよい。

【0040】この発明にかかる2軸配向ポリ乳酸フィルム製造法のより好ましい態様は、下記の通りである。すなわち、L-乳酸とD-乳酸の割合が100：0～94：6の範囲内もしくは6：94～0：100の範囲内であるポリ乳酸系重合体100重量部に対し、平均粒子径が $0.1 \mu m \sim 5 \mu m$ の無機系粒子を0.01～120重量部配合し、2軸方向に延伸することである。これにより、表面の平均粗さ $R_a$ が $0.01 < R_a \leq 0.08$ である2軸配向ポリ乳酸フィルムを製造することができる。

【0041】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。なお、本発明はその本旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0042】なお、本発明における各種の物性及び特性の測定方法は下記のとおりである。

（1）平均粒子径

沈降天秤式測定法、コールターカウンター測定法、光散乱法等により粒度分布を測定し、算出した。

（2）フィルム厚み

（株）テクロック製ダイヤルゲージSM-1201で十点測定を行い、その平均値で厚みとした。単位は $\mu m$ である。

（3）面配向度

アッペ屈折計によって直交3軸方向の屈折率（ $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ ）を測定し、次式で算出した。

$$\Delta P = \{ (\gamma + \beta) / 2 \} - \alpha \quad (\alpha < \beta < \gamma)$$

$\gamma$ ：フィルム面内の最大屈折率

$\beta$ ：それに直交するフィルム面内方向の屈折率

$\alpha$ ：フィルム厚さ方向の屈折率

なお、表中に示す値は、0.001単位で現し、1000倍した値である。

（4）表面粗さ

測定は、JIS B 060に記載される方法に基づいて行った。（株）小坂研究所製表面粗さ測定器（SE-3F）を用い、 $R_a$ （中心線平均粗さ）と $R_z$ （十点平均粗さ）を求めた。測定器の触針先端半径は $2 \mu m$ 、荷重は30mgとし、測定長さは8mm、カットオフ値は0.08mmとした。

（5）静摩擦係数

JIS K 7125に従い、フィルムの巻き物を考慮し、長手方向（MD）について測定した。フィルムの表

及び裏をそれぞれ3回、計6回測定し、その平均値をとった。

#### (6) 熱収縮率

フィルムサンプルを長手方向 (MD)、その直行方向 (TD) にそれぞれ140mm (幅10mm) に切り出し、その間に100mm間の表線を入れ、80℃の温水バスに5分浸漬した後、その評線間の寸法を計り、次式にしたがって熱収縮率を算出した。

熱収縮率 (%) = [(収縮前の寸法) - (収縮後の寸法)] / (収縮前の寸法) × 100

#### (7) ヘーズ

JIS K 7105にしたがって測定した。値が小さいほど、透明性が高いことを示す。

#### (8) 総合評価

上記の各物性を総合し、下記の基準で評価した。

◎：特に良好

○：良好

△：やや良好で、製品として使用できる

×：製品として使用できない。

【0043】(実施例1) L-乳酸成分とD-乳酸成分との割合が95：5である分子量約20万のポリ乳酸と、平均粒径約2.5μmの富士シリシア化学(株)製粒状二酸化ケイ素(シリカ)(商品名：サイリシア430)1重量部をそれぞれ乾燥して十分に水分を除去した後、Φ40mm同方向二軸押出機に投入して、約200℃に設定して熔融混合し、ストランドにして押出し、冷却しながらペレット状にカットした。このペレットをマスターバッチとし、再度乾燥して、同じく乾燥した上記ポリ乳酸に10%混合し、Φ40mm同方向二軸押出機に投入し設定温度210℃で、シート状に押出し、回転する冷却ドラムで急冷固化させ、実質的に非晶質のシートを得た。得られたシートで温水循環式ロールと接触させつつ赤外線ヒーターで併用して加熱し、周速差ロール間で縦方向に75℃で3.0倍、次いでこの縦延伸シートをクリップで把持しながらテンターに導き、フィルム流れの垂直方向に75℃で3.0倍に延伸した後、120℃で約15秒間熱処理し、40μm厚みのフィルムを作製した。フィルムはワインダーにて巻き取られ、このときのフィルムのしわの発生具合等を観察したところ、特に問題なくロール状サンプルを得ることができた。この得られたフィルムの評価結果を表1に示す。

【0044】(実施例2) L-乳酸成分とD-乳酸成分との割合が92：8である分子量約18万のポリ乳酸を使用した以外は、実施例1と同様に厚み40μmのフィルムを作製した。フィルムの巻取り具合は、若干しわが入る傾向にあるが、製品として使用できた。この得られたフィルムの評価結果を表1に示す。

【0045】(実施例3) L-乳酸成分とD-乳酸成分との割合が95：5である分子量約20万のポリ乳酸と、平均粒径約0.9μmの日東粉化工業(株)製炭酸

カルシウム(商品名：NS#2500)50重量部をそれぞれ乾燥して十分に水分を除去した後、Φ40mm同方向二軸押出機に投入して、約210℃に設定して熔融混合し、ストランドにして押出し、冷却しながらペレット状にカットした。このペレットを再度乾燥して、Φ40mm同方向二軸押出機に投入し設定温度210℃で、後は実施例1と同様に厚み40μmの厚みの二軸配向フィルムを作製した。フィルムはワインダーにて巻き取られこのときのフィルムのしわの発生具合等を観察したところ、特に問題なくロール状サンプルを得ることができたが、やや透明性に欠けた。この得られたフィルムの評価結果を表1に示す。

【0046】(実施例4、5) 粒子の配合部数を表1に示すようにして、実施例1と同様の方法で40μmの厚みの二軸配向フィルムを作製した。ただし、実施例4では熱処理温度をガラス転移温度以下の50℃に設定して、実質熱固定されない二軸配向フィルムを作製した。また、実施例5では縦延伸をせず、垂直方向に2.5倍延伸した厚み60μmの一軸配向フィルムを作製した。ワインダーでの巻き取りにおいて実施例4では、良好に、実施例5では若干しわが入る傾向にあったが、製品としては使用できた。この得られたフィルムの評価結果を表1に示す。

【0047】(実施例6) L-乳酸成分とD-乳酸成分との割合が99：1である分子量約22万のポリ乳酸にポリブチレンサクシネート/アジペート(昭和高分子(株)製、商品名：ビオノーレ#3003)を15部、さらに平均粒径約2.5μmの富士シリシア化学(株)製粒状二酸化ケイ素(シリカ)(商品名：サイリシア430)0.1重量部をそれぞれ乾燥して十分に水分を除去した後、Φ40mm同方向二軸押出機に投入して、約210℃に設定して熔融混合し、ストランドにして押出し、冷却しながらペレット状にカットした。このペレットを再度乾燥して、Φ40mm同方向二軸押出機に投入し設定温度210℃で、後は実施例1と同様の方法で40μmの厚みの二軸配向フィルムを作製した。縦横の延伸温度、延伸倍率ならびに熱処理温度は表1に示すとおりである。フィルムはワインダーにて巻き取られこのときのフィルムのしわの発生具合等を観察したところ、特に問題なくロール状サンプルを得ることができた。この得られたフィルムの評価結果を表1に示す。

【0048】(比較例1) 配合する粒状二酸化ケイ素(シリカ)の平均粒径を6.0μm(富士シリシア化学(株)製、商品名：サイリシア770)に変えた以外は実施例1と同様に厚み40μmの二軸配向フィルムを作製した。フィルムはワインダーにて巻き取られ、このときのフィルムのしわの発生具合等を観察したところ、しわの発生が顕著で、フィルムの平面性に欠け、製品としては不十分であると判断される。評価結果を表2に示す。

【0049】（比較例2）配合する粒子を平均粒径0.05  $\mu\text{m}$  微粒二酸化チタン（富士チタン工業（株）製、商品名：TAF-110）を変えた以外は実施例1と同様にして二軸配向フィルムを得た。フィルムはワインダーにて巻き取られ、このときのフィルムのしわの発生具合等を観察したところ、しわの発生が顕著で、製品としては不十分であると判断される。評価結果を表2に示す。

【0050】（比較例3）平均粒径2.5  $\mu\text{m}$  の粒状二酸化ケイ素（シリカ）の配合部数を0.005重量部にした以外は実施例1と同様にして二軸配向フィルムを得た。巻取りでのしわの発生が顕著で、製品としては不十分であると判断される。評価結果を表2に示す。

【0051】（比較例4）平均粒径約0.9  $\mu\text{m}$  の日東粉化工業（株）製炭酸カルシウム（商品名：NS#25

00）の配合部数を140重量部にした以外は実施例3と同様にして二軸配向フィルムを製造しようとした。しかし、製造中、縦延伸においてフィルムの穴空き、破断が多発して安定してフィルムを得ることができなかった。

【0052】（比較例5、6）比較例5では、延伸温度・倍率を表1に示すとおりに変更し、また比較例6ではL-乳酸成分とD-乳酸成分との割合がおおよそ80：20である分子量約16万のポリ乳酸に変更し、熱処理温度を100℃にした以外は実施例1と同様にして二軸配向フィルムを作製した。それぞれ、巻取りでのしわの発生が顕著で、製品としては不十分であると判断される。評価結果を表2に示す。

【0053】

【表1】

		実施例					
		1	2	3	4	5	6
ポリ乳酸	D乳酸成分割合 (%)	5	8	5	5	5	1
他の脂肪族ポリエステル	種類	なし	なし	なし	なし	なし	PBS/A
	配合部数						15
粒子	粒子成分	粒状シリカ	粒状シリカ	炭酸カルシウム	粒状シリカ	粒状シリカ	粒状シリカ
	平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	2.5	2.5	0.9	2.5	2.5	2.5
	配合部数	0.1	0.1	50	0.05	0.1	0.1
縦延伸	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	75	75	75	75	—	70
	倍率	3.0	3.0	3.0	3.0	1.0	2.5
横延伸	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	75	75	75	75	75	75
	倍率	3.0	3.0	3.0	3.0	2.1	2.5
熱処理	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	120	120	120	50	120	130
フィルム厚み ( $\mu\text{m}$ )		40	40	40	40	60	40
面配向度 ( $\times 10^{-8}$ )		10.6	9.2	測定不可	9.7	3.3	11.4
表面粗さ	R a	0.02	0.02	0.04	0.03	0.03	0.02
	R z	0.27	0.45	1.17	0.25	0.98	0.35
静摩擦係数		0.27	0.68	0.42	0.25	0.52	0.35
熱収縮率 80 $^{\circ}\text{C}$ /5min	MD	1	5	1	21	0	2
	TD	2	4	2	42	2	3
ヘイズ(%)		4	3	75	4	3	6
総合評価		◎	△	○	○	△	○



		比較例					
		1	2	3	4	5	6
ポリ乳酸	D乳酸成分割合 (%)	5	5	5	5	5	20
他の脂肪族ポリエステル	種類	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	配合部数						
粒子	粒子成分	粒状シリカ	微粒二酸化チタン	粒状シリカ	炭酸カルシウム	粒状シリカ	粒状シリカ
	平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	6.0	0.05	2.5	0.9	2.5	2.5
	配合部数	0.1	0.1	0.005	140	0.1	0.1
縦延伸	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	75	75	75	延伸不可	80	75
	倍率	3.0	3.0	3.0		1.1	3.0
横延伸	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	75	75	75		80	75
	倍率	3.0	3.0	3.0		1.5	3.0
熱処理	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	120	120	120		120	100
フィルム厚み ( $\mu\text{m}$ )		40	40	40		40	40
面配向度 ( $\times 10^{-3}$ )		10.3	10.4	10.1		2.5	5.2
表面粗さ	Ra	0.09	0.01	0.01		0.01	0.01
	Rz	2.10	0.08	0.09		0.07	0.06
静摩擦係数		0.85	1.05	0.98		1.15	0.95
熱収縮率 80 $^{\circ}\text{C}$ /5min	MD	1	1	1		1	6
	TD	2	2	2		1	10
ヘーズ (%)		11	1	1		1	1
総合評価		×	×	×	×	×	×

## 【0055】

【発明の効果】この発明によれば、所定の表面粗さを有するので、2軸配向脂肪族ポリエステル系フィルムは、滑りが良く、フィルムの蛇行や、しわ発生を抑制する。

【0056】また、2軸配向脂肪族ポリエステル系フィルムは、所定の組成を有するので、靱性、強度、低熱収縮性を保持することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

識別記号

F I

ターマコード (参考)

B 2 9 L 7:00

F ターム (参考) 4F071 AA43 AB18 AB21 AB26 AD06  
AE17 AF21Y AF28Y AH04  
BB08 BC01 BC16 BC17  
4F210 AA24 AB17 AE01 AG01 QA02  
QA03 QC06 QG01 QG18 QW06  
4J002 CF191 DE136 DE146 DE236  
DJ016 DJ036 DJ046 FD016  
GG02

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-059029

(43)Date of publication of application : 06.03.2001

(51)Int.Cl.

C08J 5/18  
B29C 55/12  
C08K 7/18  
C08L 67/04  
// B29K 67:00  
B29L 7:00

(21)Application number : 11-235075

(71)Applicant : MITSUBISHI PLASTICS IND LTD

(22)Date of filing : 23.08.1999

(72)Inventor : TERADA SHIGENORI  
TAKAGI JUN

## (54) BIAXIALLY ORIENTED ALIPHATIC POLYESTER-BASED FILM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject film having excellent slipperiness, restrained from film meandering and occurrence of wrinkles and maintained in e.g. firmness, mechanical strength and low-heat shrinkability by including inorganic particles in a specific aliphatic polyester and bringing the average roughness of the film surface within a specific range.

**SOLUTION:** This film is obtained by including (B) preferably 0.01-120 pts.wt. of inorganic particles each with a mean particle size of preferably 0.1-5  $\mu\text{m}$  (e.g. silica) in (A) 100 pts.wt. of an aliphatic polyester composed mainly of a polylactic acid-based polymer with a weight-average molecular weight of preferably 100,000-300,000, and by designing the average roughness Ra of the film surface to satisfy the relationship:  $0.01 < \text{Ra} \leq 0.08$ . The proportion for L- lactic acid and D-lactic acid composing the polylactic acid-based polymer in the component A is preferably (100:0) to (94:6) or (6:94) to (0:100). This film has a 10-point average roughness Rz of preferably  $\leq 2.0$  and a coefficient of static friction of preferably  $\leq 0.8$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office